

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-231689

(43)Date of publication of application : 10.09.1996

(51)Int.CI. C08G 63/183
C08G 63/80

(21)Application number : 08-066407 (71)Applicant : MITSUI PETROCHEM IND LTD

(22)Date of filing : 22.03.1996 (72)Inventor : SHIRAKI SHIGEMI
TANAKA YASUHIRO
SAKAI KATSUYUKI

(30)Priority

Priority number : 64 83356 Priority date : 31.03.1989 Priority country : JP
64 94597 14.04.1989

JP

(54) PRODUCTION OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE**(57)Abstract:**

PURPOSE: To reduce the amount of oligomers formed during molding and prevent the contamination of a mold by subjecting terephthalic acid and ethylene glycol to esterification, liquid-phase polycondensation, solid-phase polycondensation and treatment with water.

CONSTITUTION: Terephthalic acid (or ester-forming derivative) and ethylene glycol (or ester-forming derivative) at a molar ratio of 1:(1.02 to 1.4) are slurried and esterified at 240–280° C and 0–3kg/cm² to give an ester with a number-average molecular weight of 500 to 5,000. This ester, mixed with a catalyst and a stabilizing agent, is subjected to liquid-phase polycondensation at 250–300° C and 0.1–500Torr to give a polyethylene terephthalate(PET), which is formed into chips. The chips are precrystallized by heating and then subjected to solid-phase polymerization at 190–230° C and 1kg/cm²G to 10Torr in the presence of an inert gas to give a PET with an intrinsic viscosity of at least 0.54dl/g, a density of at least 1.37g/cm³ and an oligomer content of at most 0.50wt%. This PET is treated with hot water at 70–100° C for 3 to 5min and then dried.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.03.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2854834

[Date of registration] 20.11.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-231689

(43) 公開日 平成8年(1996)9月10日

(51) Int.Cl.⁶
C 0 8 G 63/183
63/80

識別記号 NMF
府内整理番号

F I
C 0 8 G 63/183
63/80

技術表示箇所
NMF

審査請求 有 請求項の数1 OL (全9頁)

(21) 出願番号 特願平8-66407
(62) 分割の表示 特願平2-82350の分割
(22) 出願日 平成2年(1990)3月29日

(31) 優先権主張番号 特願平1-83356
(32) 優先日 平1(1989)3月31日
(33) 優先権主張国 日本 (JP)
(31) 優先権主張番号 特願平1-94597
(32) 優先日 平1(1989)4月14日
(33) 優先権主張国 日本 (JP)

(71) 出願人 000005887
三井石油化学工業株式会社
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(72) 発明者 白木茂美
山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井石油化学工業株式会社内
(72) 発明者 田中康裕
山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井石油化学工業株式会社内
(72) 発明者 酒井勝幸
山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井石油化学工業株式会社内
(74) 代理人 弁理士 鈴木俊一郎

(54) 【発明の名称】 ポリエチレンテレフタレートの製造方法

(57) 【要約】

【解決手段】 特定のエステル化工程と、特定の液相重縮合工程と、特定の固相重縮合工程と、上記固相重縮合工程で得られた固有粘度が0.54dl/gを超えるとともに密度が1.37g/cm³以上であり、かつオリゴマー(環状三量体)含有量が0.50重量%以下の重縮合反応物を70~110°Cの水と3分間~5時間接触させて、ポリエチレンテレフタレート中に含まれる重縮合触媒を失活させる水処理工程とを含むポリエチレンテレフタレートの製造方法。

【効果】 成形時でのオリゴマーの生成量が少なく、金属汚れを発生させにくいポリエチレンテレフタレートを得ることができる。

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】テレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体と、エチレングリコールまたはそのエステル形成性誘導体とをエステル化するエステル化工程と、
上記エステル化工程で得られたエステル化物を重縮合触媒の存在下で加熱溶融する液相重縮合工程と、
上記液相重縮合工程で得られた重縮合反応物を不活性雰囲気下で溶融点以下の温度に加熱する固相重縮合工程と、
上記固相重縮合工程で得られた固有粘度が0.54 d₁/gを超えるとともに密度が1.37 g/cm³以上であり、かつオリゴマー（環状三量体）含有量が0.50重量%以下の重縮合反応物を70～110°Cの水と3分間～5時間接触させて、ポリエチレンテレフタレート中に含まれる重縮合触媒を失活させる水処理工程とを含むことを特徴とするポリエチレンテレフタレートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、ボトルをはじめとしてフィルム、シート形成用などに用いられるポリエチレンテレフタレートの製造方法に関し、さらに詳しくは、成形時に金型汚れが発生しにくいポリエチレンテレフタレートを得ることができるようなポリエチレンテレフタレートの製造方法に関する。

【0002】

【発明の技術的背景ならびにその問題点】従来より、調味料、油、飲料、化粧品、洗剤などの容器の素材としては、充填内容物の種類およびその使用目的に応じて種々の樹脂が採用されている。

【0003】これらのうちでポリエチレンテレフタレートは機械的強度、耐熱性、透明性およびガスバリヤー性に優れているので、特にジュース、清涼飲料、炭酸飲料などの飲料充填用容器の素材として好適である。

【0004】このようなポリエチレンテレフタレートは、テレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体と、エチレングリコールまたはそのエステル形成性誘導体とをエステル化触媒の存在下でエステル化した後、重縮合触媒の存在下で液相重縮合し、次いで固相重縮合して得ることができる。そしてこのポリエチレンテレフタレートは、射出成形機械などの成形機に供給して中空成形体用プリフォームを成形し、このプリフォームを所定形状の金型に挿入し延伸ブロー成形したり、さらに熱処理（ヒートセット）して中空成形容器に成形されるのが一般的である。

【0005】ところが、上記したような製造方法で得られる従来公知のポリエチレンテレフタレートには、環状三量体などのオリゴマー類が含まれており、この環状三量体などのオリゴマー類がブロー成形金型内面や金型のガス排気口、排気管などに付着して金型汚れが発生した

り、あるいはまた該オリゴマー類が上述したような射出成形機の金型のペント部に付着して金型汚れが発生していた。

【0006】このような金型汚れは、得られるボトルの表面肌荒れや白化の原因となる。もしボトルが白化してしまうと、そのボトルは廃棄しなければならない。このため従来公知のポリエチレンテレフタレートを用いてボトルを成形する際に、金型汚れを頻繁に除去しなければならず、ボトルの生産性が著しく低下してしまうという大きな問題点があった。

【0007】本発明者らは、上記のような現状に鑑み、成形時に金型汚れを発生させにくくポリエチレンテレフタレートを得るべく鋭意研究したところ、成形時に金型汚れが発生する主な原因是、ポリエチレンテレフタレートの成形時に環状三量体などのオリゴマー類が多量に生成してポリエチレンテレフタレート中に含まれる環状三量体などのオリゴマー類の総量が増加してしまうことにあることを見出した。

【0008】本発明者らは、上記のような知見に基いてさらに検討したところ、一連の連続工程により得られるポリエチレンテレフタレートを水と接触させることにより成形時の環状三量体などのオリゴマー総量の増加を抑制できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】なお特開昭59-25815号公報には、ポリエチレンテレフタレートを固相重縮合するに先立って、ポリエチレンテレフタレートを結晶化させるために、ポリエチレンテレフタレート粉粒体を110°C以上の加熱水蒸気で処理する方法が開示されている。

【0010】また特開昭59-219328号公報には、固有粘度が少なくとも0.4 d₁/g以上であり、密度が1.35 g/cm³以下である、エチレンテレフタレート単位を主たる繰返し単位とするポリエステルを、水分率が少なくとも0.2重量%以上になるように調湿する工程、140°C以上の温度で予備結晶化する工程、および180°C以上240°C以下の温度で不活性ガス雰囲気下または減圧下で固相重合する工程を含むことを特徴とする高重合度ポリエステルの製造方法が開示されている。

【0011】

【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術に伴う問題点を解決しようとするものであって、成形時のオリゴマーの生成量が少なく、金型汚れを発生させにくくポリエチレンテレフタレートを得ることができるようないかなるポリエチレンテレフタレートの製造方法を提供することを目的としている。

【0012】

【発明の概要】本発明に係るポリエチレンテレフタレートの製造方法は、テレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体と、エチレングリコールまたはそのエステル形成性誘導体とをエステル化するエステル化工程と、上記エステル化工程で得られたエステル化物を重縮合触媒の

存在下で加熱溶融する液相重縮合工程と、上記液相重縮合工程で得られた重縮合反応物を不活性雰囲気下で溶融点以下の温度に加熱する固相重縮合工程と、上記固相重縮合工程で得られた固有粘度が0.54 d₁/g以上であるとともに密度が1.37 g/cm³以上であり、かつオリゴマー（環状三量体）含有量が0.50重量%以下の重縮合反応物を70～110°Cの水と3分間～5時間接触させて、ポリエチレンテレフタレート中に含まれる重縮合触媒を失活させる水処理工程とを含むことを特徴としている。

【0013】本発明に係るポリエチレンテレフタレートの製造方法により得られたポリエチレンテレフタレートは、成形時に生成する環状三量体などのオリゴマーの量が少なく、したがって金型汚れが発生しにくい。

【0014】

【発明の具体的な説明】以下、本発明に係るポリエチレンテレフタレートの製造方法について具体的に説明する。

【0015】本発明に係るポリエチレンテレフタレートの製造方法は、エステル化工程と、エステル化工程で得られたエステル化物を加熱溶融する液相重縮合工程と、液相重縮合工程で得られた重縮合反応物を溶融点以下の温度に加熱する固相重縮合工程と、固相重縮合工程で得られた重縮合反応物を水と接触させる水処理工程とを含む。

【0016】本発明に係るポリエチレンテレフタレートの製造方法は、テレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体と、エチレングリコールまたはそのエステル形成性誘導体とを原料として用いて行なわれるが、このポリエチレンテレフタレートには20モル%以下の他のジカルボン酸および／または他のグリコールが共重縮合されてもよい。

【0017】テレフタル酸以外の共重縮合に用いられるジカルボン酸としては、具体的にはフタル酸、イソフタル酸、ナフタリンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、デカンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸などが挙げられる。

【0018】エチレングリコール以外の共重縮合に用いられるグリコールとしては、具体的にはトリメチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオベンチルグリコール、ヘキサメチレングリコール、ドデカメチレングリコールなどの脂肪族グリコール、シクロヘキサンジメタノールなどの脂環族グリコール、ビスフェノール類、ハイドロキノン、2,2-ビス(4-β-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパンなどの芳香族ジオール類などが挙げられる。

【0019】上記したようなテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体と、エチレングリコールまたはその

エステル形成性誘導体とを含む原料は、エステル化される。具体的にはまず、テレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体と、エチレングリコールまたはそのエステル形成性誘導体とを含むスラリーを調製する。

【0020】このようなスラリーには、テレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体1モルに対して1.02～1.4モル好ましくは1.03～1.3モルのエチレングリコールまたはそのエステル形成性誘導体が含まれる。このスラリーは、エステル化反応工程に連続的に供給される。

【0021】エステル化反応は、少なくとも2個のエステル化反応器を直列に連結した装置を用いてエチレングリコールが還流する条件下で、反応によって生成した水を精留塔で系外に除去しながら実施される。エステル化反応を行なう際の反応条件は、第1段目のエステル化反応の温度が通常240～270°C好ましくは245～265°Cであり、圧力が通常0.2～3 kg/cm²G好ましくは0.5～2 kg/cm²Gであり、また最終段目のエステル化反応の温度が通常250～280°C好ましくは255～275°Cであり、圧力が通常0～1.5 kg/cm²G好ましくは0～1.3 kg/cm²Gである。

【0022】したがって、エステル化反応を2段階で実施する場合には、第1段目および第2段目のエステル化反応条件がそれぞれ上記の範囲であり、3段階以上で実施する場合には、第2段目から最終段の1段前までエステル化反応の反応条件は、上記第1段目の反応条件と最終段目の反応条件の間の条件である。

【0023】たとえば、エステル化反応が3段階で実施される場合には、第2段目のエステル化反応の反応温度は通常245～275°C好ましくは250～270°Cであり、圧力は通常0～2 kg/cm²G好ましくは0.2～1.5 kg/cm²Gである。

【0024】これらのエステル化反応の反応率は、それぞれの段階においては、とくに制限はないが、各段階におけるエステル化反応率の上昇と度合が滑らかに分配されることが好ましく、さらに最終段目のエステル化反応生成物においては通常90%以上、好ましくは93%以上に達することが望ましい。

【0025】これらのエステル化工程によりエステル化物（低次縮合物）が得られ、このエステル化物の数平均分子量は、通常、500～5000である。このようなエステル化反応はテレフタル酸およびエチレングリコール以外の添加物を添加せずに実施することも可能であり、また後述する重縮合の触媒の共存下に実施することも可能であるが、さらにトリエチルアミン、トリn-ブチルアミン、ベンジルジメチルアミンなどの第3級アミン、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラn-ブチルアンモニウム、水酸化トリメチルベンジルアンモニウムなどの水酸化第4級アンモニウムおよび炭酸リチ

ウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、酢酸ナトリウムなどの塩基性化合物を少量添加して実施すると、ポリエチレンテレフタレートの主鎖中のジオキシエチレンテレフタレート成分単位の割合を比較的低水準に保持できるので好ましい。

【0026】次いで得られたエステル化物は、重縮合触媒の存在下に減圧下で、得られるポリエチレンテレフタレートの融点以上の温度に加熱し、この際生成するグリコールを系外に留去させて重縮合する液相重縮合工程に供給される。

【0027】このような液相での重縮合反応は、1段階で行なっても、複数段階に分けて行なってもよい。複数段階で行なう場合、重縮合反応条件は、第1段階目の重縮合の反応温度が、通常、250～290°C好ましくは260～280°Cであり、圧力が、通常、500～20Torr好ましくは200～30Torrであり、また最終段階の重縮合反応の温度が通常265～300°C好ましくは270～295°Cであり、圧力が通常10～0.1Torr好ましくは5～0.5Torrである。

【0028】重縮合反応を2段階で実施する場合には、第1段目および第2段目の重縮合反応条件はそれぞれ上記の範囲であり、3段階以上で実施する場合には、第2段目から最終段目の1段前までの重縮合反応の反応条件は上記1段目の反応条件と最終段目の反応条件との間の条件である。

【0029】たとえば、重縮合反応が3段階で実施される場合には、第2段目の重縮合反応の反応温度は通常260～295°C好ましくは270～285°Cであり、圧力は通常、50～2Torr好ましくは40～5Torrの範囲である。これらの重縮合反応工程の各々において到達される固有粘度(IV)はとくに制限はないが、各段階における固有粘度の上昇の度合が滑らかに分配されことが好ましく、さらに最終段目の重縮合反応器から得られるポリエチレンテレフタレートの固有粘度(IV)は通常0.35～0.80d1/g好ましくは0.45～0.75d1/g、さらに好ましくは0.55～0.75d1/gの範囲であることが望ましい。

【0030】本明細書において、固有粘度は、ポリエチレンテレフタレート1.2gをo-クロロフェノール15cc中に加熱溶解した後、冷却して25°Cで測定された溶液粘度から算出される。

【0031】またこのポリエチレンテレフタレートの密度は、通常1.33～1.35g/cm³であることが*

*望ましい。本明細書において、ポリエチレンテレフタレートの密度は、四塩化炭素およびヘプタンの混合溶媒を用いた密度勾配管により、23°Cの温度で測定される。

【0032】上記のような重縮合反応は触媒および安定剤の存在下に実施されることが好ましい。触媒として二酸化ゲルマニウム、ゲルマニウムトトラエトキシド、ゲルマニウムトトラブロクトキシドなどのゲルマニウム化合物、三酸化アンチモンなどのアンチモン触媒およびチタニウムトトラブロクトキサイドなどのチタン触媒を用いることができる。これらの触媒の中では、二酸化ゲルマニウム化合物を用いると生成するポリエチレンテレフタレートの色相および透明性が優れるので好ましい。

【0033】また、安定剤としては、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリn-ブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェートなどの磷酸エステル類、トリフェニルホスファイト、トリスドデシルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイトなどの亜リン酸エステル類、メチルアッショードホスフェート、イソプロビルアッショードホスフェート、ブチルアッショードホスフェート、ジブチルホスフェート、モノブチルホスフェート、ジオクチルホスフェートなどの酸性リン酸エステルおよびリン酸、ポリリン酸などのリン化合物が用いられる。

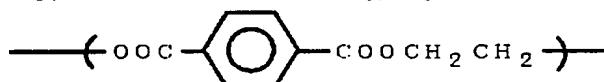
【0034】これらの触媒あるいは安定剤の使用割合は、テレフタル酸とエチレングリコールとの混合物の重量に対して、触媒の場合には触媒中の金属の重量として、通常、0.0005～0.2重量%好ましくは0.001～0.05重量%の範囲であり、また安定剤の場合には、安定剤中のリン原子の重量として通常、0.001～0.1重量%好ましくは0.002～0.02重量%の範囲である。

【0035】これらの触媒および安定剤の供給方法は、エステル化反応工程の段階において供給することもできるし、重縮合反応工程の第1段目の反応器に供給することもできる。

【0036】本発明で用いられるポリエチレンテレフタレートには、上述のようにテレフタル酸以外のジカルボン酸やエチレングリコール以外のジオールが20モル%以下の量で含まれていてもよいが、特に好ましく用いられるポリエチレンテレフタレートは、一般式〔I〕：

【0037】

【化1】



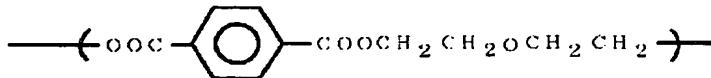
..... [1]

【0038】で表わされるエチレンテレフタレート成分単位(a)の含有率が、95.0～99.0モル%の範囲

にあり、一般式〔II〕：

50 【0039】

【化2】



· · · [1]

【0040】で表わされるジオキシエチレンテレフタレート成分単位(b)の含有率が、1.0～5.0モル%の範囲にあることが望ましい。このようにして、最終重縮合反応器から得られたポリエチレンテレフタレートは、通常、溶融押出成形法によって粒状(チップ状)に成形される。

【0041】このような粒状ポリエチレンテレフタレートは、通常2.0～5.0mm、好ましくは2.2～4.0mmの平均粒径を有することが望ましい。このようにして液相重縮合工程を経た粒状ポリエチレンテレフタレートには、固相重縮合工程が加えられる。

【0042】固相重縮合工程に供給される粒状ポリエチレンテレフタレートは、予め固相重縮合を行なう場合の温度より低い温度に加熱して予備結晶化を行なった後、固相重縮合工程に供給してもよい。

【0043】このような予備結晶化工程は、粒状ポリエチレンテレフタレートを乾燥状態で通常、120～200°C好ましくは130～180°Cの温度に1分～4時間加熱することによって行なってもよく、あるいは粒状ポリエチレンテレフタレートを水蒸気雰囲気下または水蒸気含有不活性ガス雰囲気下あるいは水蒸気含有空気雰囲気下で通常、120～200°Cの温度に1分間以上加熱*

*することによって行なってもよい。

【0044】このような粒状ポリエチレンテレフタレートが供給される固相重縮合工程は、少なくとも1段からなり、重縮合温度が通常190～230°C好ましくは195～225°Cであり、圧力が通常、1kg/cm²G～10Torr好ましくは常圧ないし100Torrの条件下で、窒素ガス、アルゴンガス、炭酸ガスなどの不活性ガス雰囲気下で固相重縮合反応が実施される。これらの不活性ガスの中では窒素ガスが好ましい。

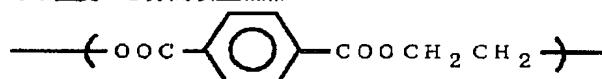
【0045】このようして得られたポリエチレンテレフタレートの固有粘度は、通常0.54d1/g以上、好ましくは0.70d1/g以上、特に好ましくは0.72d1/g以上であることが望ましい。

【0046】このポリエチレンテレフタレートの密度は、通常1.37g/cm³以上、好ましくは1.38g/cm³以上、さらに好ましくは1.39g/cm³以上であることが望ましい。

【0047】またこのようないわゆるオリゴマー【式

【0048】

【化3】



【0049】の環状三量体である】の量は、0.5重量%以下好ましくは0.45重量%以下特に好ましくは0.40重量%以下であることが望ましい。本明細書において、ポリエチレンテレフタレート中に含まれるオリゴマーの量は、以下のようにして測定される。

【0050】すなわち所定量のポリエチレンテレフタレートをo-クロロフェノールに溶解した後、テトラヒドロフランで再析出して濾過して線状ポリエチレンテレフタレートを除いた後、次いで得られた濾液を液クロマトグラフィー(島津製作所製LC7A)に供給してポリエチレンテレフタレート中に含まれるオリゴマー量を求め、この値を測定に用いたポリエチレンテレフタレート量で割って、ポリエチレンテレフタレート中に含まれるオリゴマー量(重量%)とする。

【0051】このような固相重縮合工程を経て得られた粒状ポリエチレンテレフタレートには、水処理が加えられるが、この水処理は、粒状ポリエチレンテレフタレートを水と接触させることにより行なわれる。

【0052】粒状ポリエチレンテレフタレートと水との

接触は、粒状ポリエチレンテレフタレートを、70～110°Cの热水に3分～5時間浸漬することにより行なわれる。特に好ましくは、粒状ポリエチレンテレフタレートを80～100°Cの热水に5分間～3時間浸漬することにより行なわれる。

【0053】以下に粒状ポリエチレンテレフタレートと水との接触処理を工業的に行なう方法を例示するが、これに限定されるものではない。また処理方法は連続方式、バッチ方式のいずれであっても差し支えない。

【0054】粒状ポリエチレンテレフタレートをバッチ方式で水と接触処理をする場合は、サイロタイプの処理装置が用いられる。すなわち粒状ポリエチレンテレフタレートをサイロへ受け入れ、バッチ方式で、水を供給し接触処理を行なう。あるいは回転筒型の接触処理装置に粒状ポリエチレンテレフタレートを受け入れ、回転せながら接触処理を行ない接触をさらに効率的にすることもできる。

【0055】粒状ポリエチレンテレフタレートを連続で水と接触処理する場合は塔型の処理装置に連続で粒状ポ

リエチレンテレフタレートを上部より受け入れ、並流あるいは向流で水を連続供給し水と接触処理させることができる。その後、水で処理した場合は粒状ポリエチレンテレフタレートを振動篩機、シモンカーターなどの水切り装置で水切りし、次の乾燥工程へ移送する。水蒸気または水蒸気含有ガスで処理した場合はそのまま乾燥工程へ移送することができる。

【0056】水と接触処理した粒状ポリエチレンテレフタレートの乾燥は通常用いられるポリエチレンテレフタレートの乾燥処理を用いることができる。連続的に乾燥する方法としては上部より粒状ポリエチレンテレフタレートを供給し、下部より乾燥ガスを通気するホッパー型の通気乾燥機が通常使用される。

【0057】乾燥ガス量を減らし、効率的に乾燥する方法としては回転ディスク型加熱方式の連続乾燥機が選ばれ、少量の乾燥ガスを通気しながら、回転ディスクや外部ジャケットに加熱蒸気、加熱媒体などを供給し粒状ポリエチレンテレフタレートを間接的に加熱乾燥することができる。

【0058】バッチ方式で乾燥する乾燥機としてはダブルコーン型回転乾燥機が用いられ、真空中あるいは真空下少量の乾燥ガスを通気しながら乾燥することができる。あるいは大気圧下で乾燥ガスを通気しながら乾燥してもよい。

【0059】乾燥ガスとしては大気空気でも差し支えないが、ポリエチレンテレフタレートの加水分解による分子量低下を防止する点からは乾燥窒素、除湿空気が好ましい。

【0060】上記のようにポリエチレンテレフタレートに水処理を施すことによって、ポリエチレンテレフタレートの固相重縮合速度が減少するとともに、該ポリエチレンテレフタレートを290°Cの温度に加熱溶融して段付角板を成形した後のオリゴマー増加量を抑制することができる。

【0061】このように水処理が施されたポリエチレンテレフタレートは、上述のように固相重縮合速度が減少せしめられているが、不活性ガス雰囲気下で、215°Cの温度に加熱して固相重縮合した際の重縮合速度は、0.0050 d1/g・時間以下好ましくは0.0040 d1/g・時間以下特に好ましくは0.0030 d1/g・時間以下であることが望ましい。

【0062】本明細書では、ポリエチレンテレフタレートの固相重縮合した際の重縮合速度は、具体的には、以下のようにして測定される。粒状ポリエチレンテレフタレート60gを内径22mm、高さ80mmの円筒状ステンレス容器に充填し、密閉する。この容器は、底部に不活性ガス通気用のノズルを有し、上部から不活性ガスが系外に放出されるようになっている。

【0063】固相重縮合は、加熱装置を有するサンドバス（日本パーカライジング（株）社製、酸化アルミ）中

に粒状ポリエチレンテレフタレートが充填密閉されたステンレス容器を装着固定し、不活性ガスとして窒素を通気しながら実施する。

【0064】この際に用いる窒素は、露点が-50°C以下であり、酸素濃度が20ppm以下であるものを使用し、ステンレス容器に供給する前に予めバス温度と同じとなるように予熱する。窒素は、毎時200Nリットル（標準状態）の量でステンレス容器に供給する。

【0065】サンドバスは空気により流動状態とし、サンドバスの温度が均一で温度分布がないようにする。サンドバスの加熱ヒータはバスの温度がプログラムコントローラで所定の固相重縮合温となるように制御される。

【0066】固相重縮合速度の測定は、上記のような装置を用いて、具体的には以下の方法によって定量化する。粒状ポリエチレンテレフタレートを上記のような円筒状ステンレス容器に充填密閉した状態で、サンドバス中に装着固定し、窒素を毎時200Nリットルの量で通気しながら、常温から170°Cまでを30分間で昇温し、次に170°Cで1時間保持した後、170°Cから215°Cまでを30分間で昇温し、さらに215°Cで4時間保持し、固相重縮合反応を行なう。

【0067】固相重縮合反応後、加熱を停止し、窒素通気のまま、サンドバス中の温度を70°Cまで降温させ、次いでステンレス容器をサンドバスより取り出し、固相重縮合した粒状ポリエチレンテレフタレートの固有粘度 d_1/g (IV) を測定する。このIV値をA (d_1/g) とする。

【0068】同様な方法で215°Cでの保持時間を20時間にした時の粒状ポリエチレンテレフタレートのIVを測定する。このIV値をB (d_1/g) とする。固相重縮合速度は、次式により算出される。

【0069】

【数1】

$$R = \frac{B - A}{16}$$

【0070】ここに、Rは固相重縮合速度 ($d_1/g \cdot 時間$) であり、AおよびBは各々4時間後および20時間後のIV値 (d_1/g) である。また上記のようにして水処理が施されたポリエチレンテレフタレートは、その後の成形過程でのオリゴマーの増加が著しく抑制される。このことは、たとえばポリエチレンテレフタレートを290°Cの温度に加熱溶融して段付角板を成形した後のオリゴマー増加量を測定することにより確かめられる。

【0071】本発明により水処理されたポリエチレンテレフタレートは、具体的には、温度290°Cに加熱溶融して段付角板を成形した後のオリゴマー増加量y (重量%) が、

$$y \leq -0.20x + 0.20 \text{ 好ましくは}$$

$y \leq -0.20x + 0.18$ さらに好ましくは
 $y \leq -0.20x + 0.16$ であることが望ましい。

【0072】上記式中 x は、段付角板成形前のオリゴマー濃度（重量%）である。本明細書において、粒状ポリエチレンテレフタレートから段付角板を成形した後のオリゴマー増加量 y （重量%）は、以下のようにして測定される。

【0073】すなわち予めオリゴマー含有量が測定された（測定値 $X\%$ ）粒状ポリエチレンテレフタレート 2 kg を温度 140°C、圧力 10 Torr の条件下で 16 時間以上棚段式の乾燥器を用いて乾燥して、粒状ポリエチレンテレフタレートの水分を 50 ppm 以下にする。

【0074】次に、乾燥された粒状ポリエチレンテレフタレートを名機製作所（株）製 M-70A 射出成形機により、成形時には露点が -70°C の窒素をホッパ上部、スクリューフィーダーシュート部に各 5 ノルマル立方メートル/時間の割合でフィードし、バレル設定温度 290 °C、また成形機の C1/C2/C3 / (ノズル先) の温度を 260/290/290/300 °C の各温度にして、金型冷却温度 15 °C の条件下で射出成形して、段付角板状の成形物を得る。

【0075】段付角板状成形物の射出成形は、計量 12 秒、射出 60 秒となるようにして、乾燥された粒状ポリエチレンテレフタレートをホッパより射出成形機に供給して行なう。また成形機内の溶融樹脂の滞留時間は約 7.2 秒とする。なお段付角板状成形物 1 個当りの重量は 7.5 g であり、オリゴマー測定用試料は、射出成形開始後 11 個～15 個目のいずれか 1 個を用いて行なう。

【0076】段付角板状成形物 1 は、図 1 に示すような形状を有しており、A 部の厚みは約 6.5 mm であり、B 部の厚みは約 5 mm であり、C 部の厚みは約 4 mm である。この C 部を用いて成形物のオリゴマー増加量を調べる。

【0077】次に成形された 4 mm 厚さの板状成形物をチップ状に切断、オリゴマー測定用試料とする。なお段付角板を構成するポリエチレンテレフタレートのオリゴマー含有量の測定は、上記と同様の方法で測定される。

【0078】このようにポリエチレンテレフタレートに水処理を施すことによって、固相重縮合速度が減少するとともに成形時にポリエチレンテレフタレート中に含まれる環状三量体などのオリゴマー類の増加を抑制できるのは、ポリエチレンテレフタレートに水処理を加えることによって、ポリエチレンテレフタレート中に含まれる重縮合触媒たとえばゲルマニウム触媒が失活し、したがって成形時に加熱されても分解反応あるいはエステル交換反応がほとんど進行せず、このため生成する環状三量体などのオリゴマー類の量が少なくなるのである。

【0079】このように本発明に係る製造方法で得られたポリエチレンテレフタレートは、成形時に生成する環状三量体などのオリゴマー類の量が少なく、したがつ

て、射出成形機械などの成形機に供給して中空成形体用ブリフォームを成形し、このブリフォームを所定形状の金型に挿入し延伸プロセス成形した後ヒートセットして中空成形容器を成形する際に、環状三量体などのオリゴマー類が金型に付着することによる金型汚れが発生しにくい。

【0080】

【発明の効果】本発明に係るポリエチレンテレフタレートの製造方法は、特に水と接触させて水処理工程を含んでいるため、この製造方法により得られたポリエチレンテレフタレートは、成形時に生成する環状三量体などのオリゴマー類の量が少なく、しかも成形時にポリエチレンテレフタレート中に含まれる環状三量体などのオリゴマー類の総量が少ないため、成形時に金型汚れが発生しにくい。

【0081】したがって、本発明に係るポリエチレンテレフタレートの製造方法により得るポリエチレンテレフタレートは、成形品を製造する際に頻繁に洗浄を行なう必要がなく、ボトルやフィルム、シートなどの成形品の生産性を向上させることができ、しかも得られるボトルやフィルム、シートの白化を防止することができる。

【0082】

【実施例】以下本発明を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0083】

【実施例 1】第 1、第 2、第 3、第 4 および第 5 の反応器が槽型であり、また第 6 の反応器が二軸回転式の横型反応器からなる連続重縮合装置を用いて、以下のとおり操作して連続重合を行い、ポリエチレンテレフタレートを製造した。

【0084】予め 3750 重量部の反応液が滞留されており、攪拌下 255 °C で窒素雰囲気下に 1.7 kg/cm²G の条件下に維持された第 1 反応器に、毎時高純度テレフタル酸 1437 重量部およびエチレングリコール 645 重量部を混合して調製されたスラリーを連続的に供給し、第 1 段目のエステル化反応を行った。

【0085】この第 1 段目のエステル化反応においては、203 重量部の水と 3 重量部のエチレングリコールとの混合液が留去された。また、この第 1 段目のエステル化反応物は、平均滞留時間が 2.0 時間になるように制御され、連続的に攪拌下 260 °C で 0.8 kg/cm²G の条件下に維持された第 2 反応器に導かれた。

【0086】この反応器 2 においては、毎時 0.35 重量部の二酸化ゲルマニウムと 32 重量部のエチレングリコールとの均一溶液が連続的に供給されるとともに、毎時 8.4 重量部の水と 7 重量部のエチレングリコールとの混合液が連続的に留去されて、第 2 段目のエステル化反応が継続された。

【0087】また、この第 2 段目のエステル化反応物は、平均滞留時間が 2.0 時間になるように制御され、

連続的に攪拌下265°Cで常圧の条件下に維持された第3反応器に導かれた。

【0088】この第3反応器においては、毎時1.23重量部のトリメチルホスフェートと2.2重量部のエチレングリコールとが混合された均一溶液が連続的に供給されるとともに、毎時2.1重量部の水と3.8重量部のエチレングリコールとの混合液が連続的に留去され、第3段目のエステル化反応が継続された。

【0089】この第3段目のエステル化反応物も平均滞留時間が2.0時間となるように制御され、連続的に攪拌下275°Cで70mmHgに維持された第4反応器に導かれた。

【0090】この第4反応器においては、毎時6.2重量部のエチレングリコールと6重量部の水との混合物が連続的に留去されて第1段目の重縮合反応が行われた。また、この第1段目の重縮合反応物は、平均滞留時間が1.0時間となるように制御され、連続的に攪拌下280°Cで5mmHgに維持された第5反応器に導かれた。

【0091】この第5反応器においては、毎時2.6重量部のエチレングリコールと3重量部の水との混合液が連続的に留去されて第2段目の重縮合反応が継続された。また、この第2段目の重縮合反応物は、平均滞留時間が1.0時間となるように制御され、連続的に282°C～285°Cで1.8mmHg～2.5mmHgの条件下に維持された横型二軸回転式反応槽である第6反応器に導かれた。

【0092】この第6反応器においては、毎時1.2重量部のエチレングリコールと1重量部の水との反応液が連続的に留去されて第3段目の重縮合反応が継続された。また、この第3段目の重縮合反応物は、平均滞留時間が2.5時間となるように制御され、連続的にポリエステル抜き出し装置によって、反応器外にストランド状で抜き出され、水中に浸漬されて冷却された後、ストランドカッターによってチップ状に裁断された。

【0093】以上の液相重合によって得られたポリエチレンテレフタレートのo-クロロフェノール中で25°Cで測定した固有粘度IVは0.57d1/gであり、またジオキシエチレンテレフタレート成分の含有量は2.50モル%であった。

【0094】さらに、その液相重合によるポリエチレンテレフタレートは、窒素雰囲気下約140°Cで約1.5時間乾燥するとともに結晶化を行った後、塔型の固相重合器に装填し、窒素雰囲気下205°Cで1.5時間固相重合を行った。

【0095】このようにして得られたポリエチレンテレフタレートのo-クロロフェノール中25°Cで測定した固有粘度は0.80d1/gであり、密度は1.40g/cm³であり、オリゴマー含有量は0.31重量%であり、またそのジオキシエチレンテレフタレート成分の含有量は2.53モル%であった。

【0096】このようにして得られたポリエチレンテレフタレート(A)5kgを、ステンレス容器内で6.5kgの蒸留水に浸漬させた。次に、ポリエチレンテレフタレートおよび蒸留水が入ったステンレス容器を外部より加熱し、内温を90°Cにコントロールし、4時間保持して水処理を行なった後、脱水し、140°Cで1.4時間窒素中で乾燥した。

【0097】乾燥ポリエチレンテレフタレートをすでに本明細書中に説明したようにして窒素ガス雰囲気下で215°Cの温度に加熱して固相重縮合処理した重縮合速度は、0.0026d1/g・時間であった。

【0098】また該ポリエチレンテレフタレートを名機製作所(株)製M-70Aの射出成形機で290°Cにおいて成型した段付角板状の成形物のオリゴマー含有量は0.35重量%であり、オリゴマー増加量は0.04重量%であった。

【0099】

【比較例1】実施例1において、熱水処理を行なわずに得られたポリエチレンテレフタレートを140°Cで1.4時間窒素ガス中で乾燥した後、窒素雰囲気下で215°Cの温度に加熱して固相重縮合処理した重縮合速度は、0.0067d1/g・時間であった。

【0100】また該ポリエチレンテレフタレートを290°Cで成型した成形物のオリゴマー含有量は0.50重量%であり、オリゴマー増加量は0.19重量%であった。

【0101】

【実施例2】実施例1で用いた粒状ポリエチレンテレフタレートを実施例1と同様に熱水処理し、脱水乾燥をし、減圧下150°Cで約1.6時間乾燥後、窒素雰囲気下で名機製作所(株)製M-100A-SJ型射出成形機を用いてバレル設定温度280°Cで溶融し、10°Cに冷却されたブリフォーム金型に成形圧力700kg/cm²で射出成形し、口径が38mmで胴径が28mmであり、かつ胴部の厚みが4.5mmの重量64gのブリフォームを成形サイクル60秒で作成した。

【0102】ブリフォーム中のオリゴマーは0.35重量%であった。次いで、口栓部のみ160°Cのオイルバス中に結晶化してブリフォームを作成した。この口栓部結晶化ブリフォームを二軸延伸吹込み成形機[コボプラス(CORPOPLAST)社製LB010]を用いて、吹き込み圧力約20kg/cm²、ブリフォーム加熱時間約60秒、延伸温度105°Cの条件下で縦約2.2倍および横約3.0倍に二軸延伸し、さらに160°Cの表面温度を有する金型内に60秒間保持した後、20秒間金型を水にて冷却する方法でヒートセットを行なって、内容積が1.5リットルの胴部に6枚の減圧パネルを有し、底部が底上げの二軸延伸ボトルを作成した。

【0103】なお、延伸後に60秒間加熱(ヒートセット)したのはボトル白化を加速させて評価するためであ

り、ボトル製造時の加熱（ヒートセット）時間は0.1～30秒間で充分である。

【0104】ボトルを500本成形したが、すべて透明なボトルが得られた。

【0105】

【比較例2】実施例1で用いたポリエチレンテレフタレートを比較例1と同様に熱処理なしで、また実施例1と*

*同様に乾燥および成形を行なった。

【0106】実施例2と同様にボトルを500本成形したが、疊り模様のあるボトルが400本目位より発生した。なお、得られたプリフォーム中のオリゴマーは0.46重量%であった。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、段付角板状成形物の斜視図である。

【図1】

